

⑤ Int. Cl.

⑥ 日本分類

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

C 07 c 11/02

16 B 121

C 07 c 3/18

16 B 120.18

B 01 j 11/00

13(9) G 421

昭48-23405

特 許 公 報

⑨ 公告 昭和48年(1973)7月13日

発明の数 1

(全 3 頁)

1

2

⑩ プロピレンの低次重合法

⑪ 特 願 昭 4 4 - 8 5 8 6 2

⑫ 出 願 昭 4 4 (1 9 6 9) 1 0 月 2 7 日

⑬ 発 明 者 赤林宏

東京都北区豊島 5 の 1 の 2 6 日産
化学工業株式会社研究所内

同 小川佳久

同所

同 小林太柱

同所

同 小沢恒雄

同所

同 石井敏博

同所

⑭ 出 願 人 日産化学工業株式会社

東京都千代田区神田錦町 3 の 7 の 1

⑮ 代 理 人 弁理士 中松潤之助 外 3 名

図面の簡単な説明

図は溶媒の有無による転化率と時間との関係を示すグラフである。

発明の詳細な説明

本発明は、フッ化ホウ素錯体を触媒とするプロピレンの低次重合によりノネンを主成分とする 2 ～ 4 量体オレフィンを製造する方法の改良に係るもので、この反応をパラフィンまたはプロピレン低次重合生成物の一部を溶媒として行うことを特徴とするものである。

本発明者らは、プロピレンの低次重合において、30 脂肪族アルコール、エーテルまたは酸を単独に、あるいは前二者を同時に配位子とする三フッ化ホウ素錯体を触媒として使用することにより、高収率でヘキセン、ノネンおよびドデセンを得ることに成功した。

本発明の目的は、この低次重合の際に、溶媒として炭素数 3 ～ 15 のパラフィンまたはプロピレ

ン低次重合生成物中の 4 量体以上の重合体を使用することにより、反応速度を増大せしめると同時に、2 ～ 4 量体の収率を向上せしめ、更に 2 ～ 4 量体の分布を変え、主生成物たる 3 量体の比率を 5 向上せしめることにある。

さきに挙げた三フッ化ホウ素錯体を触媒とする無溶媒下の反応においては、2 ～ 4 量体の収率および 2 ～ 4 量体の分布は、反応の転化率によつてほぼ規定され、反応温度、反応圧力、反応時間および触媒量を変化せしめても、本発明の方法により炭素数 3 ～ 15 のパラフィンまたはプロピレン低次重合生成物中の 4 量体以上の重合体を溶媒として使用するならば、いかなる転化率において比較しても無 10 溶媒の場合よりも 2 ～ 4 量体の収率が高く、かつ主生成物たる 3 量体により有利な生成物分布が得られる。また他の条件を一定とするならば、同一転化率に到達せしめるに要する時間は無溶媒下におけるよりも短い。

20 上記の効果は、溶媒が触媒のプロピレン相への溶解度を増大させることに起因する。すなわち、さきに述べた三フッ化ホウ素錯体を触媒とするプロピレンの低次重合において、溶媒を使用せずに原料プロピレンに対して適当な容積を有する反応器を使用するならば、気相に存在するプロピレンは無視することができ、反応系はプロピレンおよびその重合体を主とする液相 A と触媒を主とする液相 B とより成る不均一系とみなすことができ、触媒は A 相に対しかなりの溶解度を示す。而して 25 反応は A 相に溶解した触媒の作用により A 相内で起こるものと、B 相に溶解したプロピレンにより B 相内で起こるものとがあり、B 相内の反応は A 相内のそれに比し、高重合体の生成に有利である。これに対し、さきに挙げた溶媒を添加する場合に 35 は溶媒はプロピレンおよびその重合体と均一相 A' を形成するが、触媒の A' 相への溶解度は A 相に対するそれよりも大であるので、本発明で企図する

PTO 2003-1550
S.T.C. Translations Branch

3

反応に有効に関与する触媒を増加せしめると共にB相を著しく減少することができ、また反応条件によつてはこれを消失せしめることができ、高重合体の生成が抑制される。

以下本発明の方法を具体的に説明する。溶媒には炭素数3～15のパラフィンおよびプロピレン低重合体中の4量体以上の重合体の任意の単一物質あるいはこれらの2種以上の混合物を使用する。而してこのパラフィンは分枝の有無を問わない。反応系における溶媒量は通常原料プロピレンの同量以下とする。

上記の溶媒の効果は触媒の三フッ化ホウ素錯体として次に示されるもののいずれを使用した場合にも認められる。すなわち、触媒はROH, ROR'およびRCOOH (RおよびR'は炭素数1～3の同一又は互に異なるアルキル基を示す) で表わされる脂肪族アルコール、エーテルおよび酸を単独にあるいはこの内の2種を同時に配位子とする三フッ化ホウ素錯体である。この触媒の使用量は原料プロピレンに対し三フッ化ホウ素として通常15重量%以下で充分である。触媒量の増加は反応速度の増大をもたらすが、生成物分布に対してはほとんど影響を与えない。反応温度は常温ないし200℃の範囲で選択できるが、特に70～100℃で好ましい結果が得られる。反応圧力は、反応系組成により定まる蒸気圧で差しつかえない。反応は攪拌槽型反応器による回分式あるいは攪拌槽型または管型反応器による連続式のいずれでも行なうことができる。

以下実施例につき説明する。

実施例 1

200mlステンレス鋼製回転攪拌式オートクレーフを使用し、これにプロピレン50g、BF₃・2CH₃OH 7.3g (プロピレンに対しBF₃換算7.5%)を仕込み90℃で回分式反応を行なつた。更に上記と同じ反応系にプロパンまたはn-ドデカン30gを加えて反応を行ない、図に示される如き反応時間と転化率との関係を得た。即ち転化率60%に到達せしめるに要する時間は無溶媒下で90分、プロパン存在下で54分、n-ドデカン存在下で60分であつた。転化率60%における生成物分布は下表に示す通りであつた。

4

溶 媒	生成物分布 (重量%)			
	2量体	3量体	4量体	その他
無	5.2	56.2	29.5	9.1
プロパン	7.1	62.7	25.2	5.0
n-ドデカン	6.4	61.0	27.2	5.4

実施例 2

実施例1と同一のオートクレーフを使用し、同様にプロピレン50gを、

BF₃・CH₃OH (C₂H₅)₂O 8.6g (プロピレンに対しBF₃換算7.5%)およびn-ヘキサン30gの存在下に80℃で100分重合せしめた結果、転化率は55.1%、2, 3, 4量体およびその他の選択率はそれぞれ7.2, 63.5, 24.5, および4.8重量%であつた。無溶媒下で同様の反応を行なつた結果、同一の転化率に到達せしめるに要する時間は170分であり、その際の2, 3, 4量体およびその他の選択率は6.5, 54.6, 32.8, および6.1重量%であつた。

実施例 3

実施例1と同一のオートクレーフを使用し、同様にプロピレン50gを、BF₃(C₂H₅)₂O 7.8g (プロピレンに対しBF₃換算7.5%)およびプロピレン5量体水添物30gの存在下に80℃で100分重合せしめた結果、転化率は43.4%、2, 3, 4量体およびその他の選択率はそれぞれ6.8, 65.0, 25.1および3.1重量%であつた。無溶媒下で同様の反応を行なつた結果、同一の転化率に到達せしめるに要する時間は140分であり、その際の2, 3, 4量体およびその他の選択率は3.0, 60.8, 28.5および7.7重量%であつた。

実施例 4

実施例1と同一のオートクレーフを使用し、同様にプロピレン50gを、BF₃・2CH₃OH 7.3g (プロピレンに対してBF₃換算7.5%)およびプロピレンの4量体以上の重合体の混合物 (4～8量体を含み4, 5, 6, 7および8量体の比率は、それぞれ39.5, 39.4, 13.2, 5.5および2.3重量%である) 30gの存在下に80℃で240分重合せしめた結果、転化率は63.0%、2, 3, 4量体およびその他の選択率

5

はそれぞれ9.9、60.8、25.3および4.0重量%
%であつた。無溶媒で同様の反応を行なつた結果、
同一の転化率に到達せしめるに要する時間は290
分であり、その際の2、3、4量体およびその他
の選択率は4.1、56.8、30.1および9.1重量

実施例 5

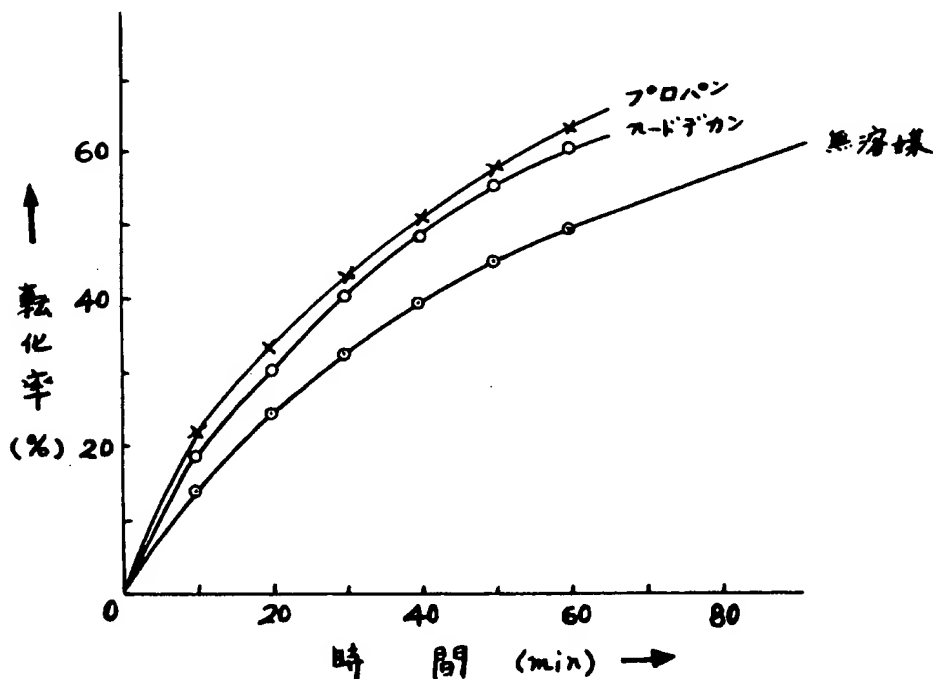
1ℓステンレス鋼製回転攪拌式オートクレグ
を使用し、連続式により反応を行なつた。触媒は
三フッ化ホウ素が44重量%を占め、残部をメチ
ルイソプロピルエーテルおよびメタノールが2：
1の重量比で占める組成のものを、プロピレンに
対し、三フッ化ホウ素換算4重量%使用した。溶
媒としてプロピレン5量体をプロピレンに対して
60重量%使用し、温度80°C、圧力30kg/cm² 15
平均滞留時間10分の条件で反応を行なつた結果
転化率は65.4%、2、3、4量体およびその他

6

の選択率は、それぞれ9.5、60.6、25.1およ
び4.8重量%であつた。無溶媒下で同様の反応を
行なつた結果、同一の転化率に到達せしめるに要
する平均滞留時間は13分であり、その際の2、
3、4量体およびその他の選択率はそれぞれ2.6、
48.6、36.1および12.7重量%であつた。

⑤特許請求の範囲

1 一般式 ROH, ROR', RCOOH および
RCOOR (RおよびR'は炭素数1~3の同一又は
互に異なるアルキル基を示す) で表わされる脂肪
族アルコール、エーテル、酸及びエステルを単独
に、あるいはそれらの組合せを配位子とする三フ
ッ化ホウ素錯体を触媒としてプロピレンを重合さ
せ、2~4量体を得るに当り、炭素数3~15の
パラフィンまたはプロピレン低次重合生成物中の
4量体以上の重合体を溶媒として使用することを
特徴とするプロピレンの低次重合法。



PTO: 2003-1550

Japanese Published Examined Patent Application (B) No. 48-023405, Issued July 13, 1973; Application Filing No. 44-85862, filed October 27, 1969; Inventor(s): Hiroshi Akamatsu et al.; Assignee: Nissan Chemical Corporation; Japanese Title: Low-Level Polymerization Method for Propylene

LOW-LEVEL POLYMERIZATION METHOD FOR PROPYLENE

BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS

The figure shows a graph indicating the relationship between a time and a conversion rate due to the presence/absence of a solvent.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION


The present invention pertains to an improvement to a method to manufacture an dimer – tetramer olefin primarily composed of nonene, by low-level polymerization of propylene using a catalyst of boron fluoride complex, and the method of the invention is characterized in that this action uses part of low-level polymerization of paraffin or propylene as a solvent.

The inventors of the present invention has success in producing hexane, nonene, and dodecene with high yield by using a catalyst of boron trifluoride complex having fatty alcohol, ether, or acid, or having two of them as a ligand, in the process of low-level polymerization of propylene.

The objective of the present invention is that, as a solvent, paraffin with carbon atoms 3-15 or polymer composed of tetramer or higher polymer contained

in the propylene low-level polymerization product is used at a time of said low-level polymerization to accelerate the reaction, while improve the yield of dimer-tetramer, and improving the ratio of trimer, which is a primary product, by changing the distribution of dimer – tetramer.

In the reaction wherein boron tetrafluoride complex is used as a catalyst in the absence of a solvent, the yield and distribution of dimer-tetramer is nearly controlled by the conversion rate in the reaction, so there is not much difference even if the reaction temperature, reaction pressure, reaction time, and catalyst amount are changed. In the method of the present invention, however, if tetramer in the product from paraffin with carbon atoms 3 – 15 or low-level propylene polymerization product is used as a solvent, the yield of dimer-tetramer is higher than in the absence of solvent at any conversion rate, and better product distribution than trimer, which is a primary product, can be produced. With other parameters being equal, the time it takes to reach the same conversion rate is shorter than in the absence of solvent.



The aforementioned effect is resulted from the increased solubility of propylene catalyst by the solvent. More specifically, if a reaction chamber having a capacity appropriate for the material propylene without using a solvent in the low-level propylene polymerization using a boron trifluoride complex as a catalyst, propylene present in gas phase can be disregarded, and the reaction group can be perceived as a non-uniform group composed of propylene and its polymer in liquid

phase A and catalyst in liquid phase B, and the catalyst has significant solubility in A phase. The reaction takes place in A phase by the function of the catalyst dissolved in A phase and takes place in B phase by propylene dissolved in B phase. The reaction in B phase is more advantageous than the reaction in A phase in producing high polymers. On the other hand, in case when the aforementioned solvent is added, the solvent forms uniform phase A' by propylene and its polymer, but the solubility of the catalyst in A' phase is higher than in A phase, so the catalyst that effectively contributes to the reaction is increased while significantly decreasing B phase. Depending upon the reaction conditions, this B phase can be eliminated and production of high polymer is reduced.

The method of the present invention is explained more specifically below. As the solvent, are used paraffin with carbons 3 – 15 and one or admixture of two types of tetramer or higher polymers in the propylene low-level polymer. It does not matter whether the paraffin has a branch or not. The amount of the solvent in the reaction group is generally an equivalent amount to or lesser amount than the material propylene.

The effect of this solvent is noticeable when any of the following is used as a boron trifluoride complex. More specifically, the catalyst is a boron trifluoride complex expressed by ROH, ROR' and RCOOH (R and R' indicate same or different alkyl groups having carbons 1 – 3.) and having, as its ligand, fatty alcohol, ether, or acid, or two types selected out of them. The used amount of

15

boron trifluoride complex as the catalyst is generally 15 weight % or less relative to the material propylene. An increase in the catalyst amount increases the reaction speed but does not affect the product distribution. The reaction temperature can be selected from the range of a normal temperature to 200°C but a preferable result is produced at a temperature in the range of 70 – 100. As to the reaction pressure, steam pressure determined by the reaction group component can be used. For the reaction, a batch process using an agitation tub reactor, or continuous type using an agitation type or tubular type reactor can be used. The embodiment example of the present invention is explained.

(Embodiment Example 1)

Propylene 50g and $\text{BR}_3\text{2CH}_3\text{OH}$ (7.3 g) (BF_3 7.5% in conversion relative to propylene) are put in a 200 ml stainless steel agitation type autoclave, and the reaction by batch method was conducted at 90°C. Moreover, in the same reactor, propane or n-dodecane 30 g was added for reaction. The relationship between the reaction time and conversion rate is shown in Table in the figure. The time it took to reach the conversion rate 60% was 90 minutes in the absence of the solvent, 54 minutes in the presence of propane, and 60 minutes in the presence of n-dodecane. The product distribution at conversion rate 60% was shown in the table below.

Solvent	Product distribution (weight%)			
	Dimer	Trimer	Tetramer	Others
None	5.2	56.2	29.5	9.1
Propane	7.1	62.7	25.2	5.0
n-dodecane	6.4	61.0	27.2	5.4

(Embodiment Example 2)

The same autoclave as that in Embodiment Example 1 was used, and propylene 50 g was polymerized in the presence of $\text{BF}_3 \cdot 1/2\text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 8.6 g (BF_3 7.5% in conversion relative to propylene) and n-hexane 30 g at 80°C for 100 minutes. As a result, the conversion rate was 55.1%, the selectivities of dimer, trimer, tetramer, and other polymer were 7.2, 63.5, 24.5, and 4.8 weight%, respectively. When the reaction was conducted in the absence of solvent, the time it took to reach the same conversion rate was 170 minutes. The selectivities of dimer, trimer, tetramer, and other polymer were 6.5, 54.6, 32.8, and 6.1 weight%, respectively.

(Embodiment Example 3)

The same autoclave as that in the Embodiment Example 1 was used. Likewise, propylene 50 g was polymerized in the presence of $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 7.8g (BF_3 7.5% in conversion relative to propylene) and propylene pentamer hydrate 30 g at 80°C for 100 minutes. As a result, the conversion rate was 43.4%, and the

selectivities of dimer, trimer, tetramer, and other polymer were 6.8, 65.0, 25.1 and 3.1 weight%, respectively. As a result of the same reaction in the absence of the solvent, the time it took to reach the same conversion rate was 140 minutes, and, at this time, the selectivities of the dimer, trimer, tetramer, and other polymer were 3.0, 60.8, 28.5, and 7.7 weight%, respectively.

(Embodiment Example 4)

The same autoclave as that in the Embodiment Example 1 was used. Likewise, propylene 50 g was polymerized in the presence of $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 7.3 g (BF₃ 7.5% in conversion relative to propylene) and admixture of propylene polymers higher than tetramer 30 g (the ratios of tetramer, pentamer, hexamer, heptamer, and octamer including tetramer - octamer were 39.5, 39.4, 13.2, 5.5, and 2.3 weight%, respectively) at 80°C for 240 minutes. As a result, the conversion rate was 63.0%, and the collectivities of dimer, trimer, tetramer, and other polymer were 9.9, 60.8, 25.3 and 4.0 weight%, respectively. As a result of the same reaction in the absence of the solvent, the time it took to reach the same conversion rate was 290 minutes. And the selectivities of the dimer, trimer, tetramer, and other polymer were 4.1, 56.8, 30.1, and 9.1, weight%, respectively.

(Embodiment Example 5)

The reaction was conducted by using a 1 l stainless steel agitation type autoclave. 44 weight% of boron trifluoride was used as the catalyst, and the remaining portion had the composition of methyl isopropyl ether and methanol at

weight ratio 2 : 1. This components were used by 4 weight% in boron trifluoride conversion relative to propylene. As the solvent, propylene pentapolymer was used by 60 weight% relative to the propylene, and the reaction was conducted at temperature 80°C, pressure 30 kg/cm², and average reaction time 10 minutes. As a result, the conversion rate was 65.4%, and the selectivities of dimer, trimer, tetramer, and other polymer were 9.5, 60.6, 25.1, and 4.8 weight%, respectively. As a result of the same reaction in the absence of the solvent, the time it took to reach the same conversion rate was 13 minutes. At this time, the selectivities of dimer, trimer, tetramer, and other polymer were 2.6, 48.6, 36.1, and 12.7 weight%, respectively.

Claim(s)

A low-level polymerization method for propylene characterized in that propylene is polymerized to produce dimer – tetramer by using, as a catalyst, a boron fluoride complex having, as it ligand, the combination of or one of fatty alcohol, ether, acid, and ester expressed by formula ROH, ROR', RCOOH, and RCOOR (R and R' indicate same or different alkyl groups having carbons 1-3.), and in that the solvent used in said polymerization is paraffin with carbons 3 – 15 or higher polymer than tetramer contained in the product from the low-level polymerization of propylene.

Translations
U.S. Patent and Trademark Office
1/24/03
Akiko Smith